

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-227938

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)10月11日

C 03 B 37/025
// C 03 B 20/00
G 02 B 6/00

8216-4G

7344-4G

S-7370-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 光ファイバ用母材の製造方法

⑮ 特 願 昭60-69203

⑯ 出 願 昭60(1985)4月3日

⑰ 発 明 者 横 田 弘 横浜市戸塚区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

⑱ 発 明 者 田 中 豪 太 郎 横浜市戸塚区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

⑲ 発 明 者 金 森 弘 雄 横浜市戸塚区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

⑳ 発 明 者 菅 沼 寛 横浜市戸塚区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

㉑ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

㉒ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

光ファイバ用母材の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 石英ガラスロッドをコア材とし、該コア材より低屈折率を有するクラッド材の中に上記コア材を挿入して加熱することにより、上記コア材と上記クラッド材との間隙を中実化して光ファイバ用母材を製造する方法において、中実化する以前に上記間隙に少なくとも珪素のハロゲン化合物とフッ素系ガスと酸素ガスを含み、かつB1/Pのモル比が $1/300 < B1/P < 1/5$ の範囲にある混合ガスを流し、管の外部にある加熱源で加熱した後、さらに上記間隙の雰囲気をはロゲンを含む化合物と酸素ガスの混合ガス雰囲気とし、温度1900℃以上に加熱して中実化することを特徴とする光ファイバ用母材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は低損失な光ファイバ用母材の製造方法に関する。

(従来の技術)

光ファイバ用母材の製造方法において、クラッド材となる管の中に該クラッド材よりも高屈折率を有するコア用ガラスロッドを挿入して加熱中実化し、光ファイバ用母材を製造するロッドインチューブ法は代表的な製造方法の一つとして知られているが、この方法には、コア材とクラッド材の界面に気泡・不純物等の欠陥が残る易く、光ファイバとしたときに光損失が大きくなるという欠点があつた。

この欠点を解決する方法として、特公昭59-46898号公報において、ハロゲン化金属ガスと酸素ガスとの混合ガスを供給し、該混合原料ガスを酸化分解せしめて、石英管内表面とコア外表面に付着させる方法が提案されている。

また特開昭54-135810号公報には、ガラスロッドとガラス管の間に、フッ素とホウ素もしくはそのいずれかを含むガラス形成原料

を酸素ガスと共に供給し加熱して、ガラス棒の表面上とガラス管の内壁に、ガラス棒よりも屈折率の低い石英ガラス層を形成する方法が提案されている。

さらに特公昭59-6261、58-52935各号公報には、コア材とクラッド材の溶着・中実化前に、管とロッドとの間隙に、酸素ガスの共存下で高温に加熱されたときに、融着中実化するに必要な温度より高い沸点または昇華点を有するSiのハロゲン化物のような物質を含まない、融着一体化の際に生成物がほぼ完全に揮散される、ガラス表面変性処理剤を用いる方法が提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記各号公報に記載される方法に従い、光の波長1.3~1.6 μ m帯領域で使用する長距離大容量通信用の低損失シングルモードファイバを作製したところ、OH基による吸収損失と、コア・クラッドの界面欠陥によると考えられる散乱ロスが大きく、1.5 μ m以上の長

波長帯に必要とされる0.5 dB/km以下の低損失な特性は到底得られないという結果が得られた。

本発明者らが、上記各号公報に記載される従来法を詳細に検討したところ、OH基の汚染源はコアロッド表面に拡散し化学吸着しているOH基、および加熱中実化時のコア材とクラッド材の間隙の雰囲気に含まれる水分であつて、光ファイバのコアとクラッドの境界に高OH基含有層が存在することが判明した。

前述した特公昭59-6261、58-52935各号公報に記載の公知技術に従い、中実化前に例えばBF₃、COCl₂、P₂等のフッ素を含むガスを気相処理剤として加熱処理すると、該気相処理剤のエッチング作用によりコア用ロッド表面とクラッド材の内部表面に化学吸着しているOH基層を除去することができるが、コアロッドが熱変形しない1900℃以下の温度で加熱すると、コアロッドとクラッド材の内表面があれ、スリガラス状に不透明となる。このような表面状態のロッドを中実化すると、光ファイバのコ

アとクラッドの境界に構造欠陥が残り、大きな散乱ロスが生ずる結果となる。また、中実化前の加熱処理に、気相処理剤としてフッ素を含まない例えばBOCl₂、COCl₂等のガスを用いると、エッチング作用を有しないため、光ファイバのコアとクラッドの境界に高濃度のOH基層が残り、OH基による吸収損失が生ずる結果となる。

また前述した特公昭59-46898、特開昭54-135810各号公報に記載される公知技術に従い、石英管内表面とコア外表面にガラス層を堆積させても、やはり光ファイバのコアとクラッドの境界に高濃度OH基層が残り、OH基による大きな吸収損失が生じた。さらに、加熱表面処理後の中実化時のコア材とクラッド材の間隙に、N₂、O₂、H₂Oガス等のみを用いると、配管系のリーク等により、ガスの露点(水分含有量)を安定に低く保つことは困難であり、長波長帯で低損失な低OH基の光ファイバを、再現性良く、経済的に製造することは困難である。

本発明の目的は、上述した従来公知の技術の

欠点を克服し、長波長帯で低損失な光ファイバを経済的に製造し得る光ファイバ用母材の製造方法を提供するところにある。

(問題点を解決するための方法)

本発明は石英ガラスロッドをコア材とし、該コア材より低屈折率を有するクラッド材の中に上記コア材を挿入して加熱することにより、上記コア材と上記クラッド材との間隙を中実化して光ファイバ用母材を製造する方法において、中実化する以前に上記間隙に少なくとも珪素のハロゲン化合物とフッ素系ガスと酸素ガスを含み、かつSi/Fのモル比が $1/300 < \text{Si}/\text{F} < 1/5$ の範囲にある混合ガスを流し、管の外部にある加熱源で加熱した後、さらに上記間隙の雰囲気を含む化合物と酸素ガスの混合ガスをハロゲンを含む化合物と酸素ガスの混合ガス雰囲気とし、温度1900℃以上に加熱して中実化することを特徴とする光ファイバ用母材の製造方法である。

本発明において用いる、珪素のハロゲン化合物としては、例えばSiCl₄、SiBr₄、SiF₄、Si₂F₆、

B_2O_3 、 B_2F_4 、 B_2F_6 等が挙げられ、またフッ素系ガスとしては、例えば OCF_4 、 CF_4 、 SF_6 、 F_2 、 SO_2F_2 等が挙げられる。

また加熱処理時に、上記に加えて、塩素系ガス例えば O_2 、 SOCl_2 等を脱水剤として混合してもよい。

本発明の方法においては、中実化前にコア材とクラッド材との間隙に珪素のハロゲン化合物、フッ素系ガス及び酸素ガスを流して加熱することにより、ロッド表面に付着している水分、異物、ゴミ等を揮発性ハロゲン化合物として除去でき、と同時に、コアロッド表面をエッチングしてOH基を除去できる。

本発明の方法では、従来法ではロッド表面に生じたエッチングによる表面あれが、珪素とハロゲンの化合物を混合することにより低減され、中実化後には、コアとクラッドの境界に、散乱の原因となる構造欠陥が残存しない。この事実は本発明者らが研究途上見出したものであり、その詳細は明らかではないが、フッ素系ガスに

よりガラス表面の高OH基層が除去されると同時に、珪素と酸素から生じたガラス微粒子が表面に堆積して、表面のあれの深さが緩和されているものと推定される。ここで生じた表面あれは、中実化時に生じるガラスの粘性流動で平滑化されるに充分なほど軽微なものとなつていると考えられる。

珪素とハロゲンの化合物として B_2O_3 を、フッ素系ガスとして BF_3 を用いて、他の条件を一定として、 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{BF}_3$ の混合比率を表1に示すようにかえ、プリフォームを作製し、さらに線引きファイバ化して、ロス(損失)の波長特性を求めた。得られた波長特性のグラフより、 $1/\lambda$ に比例するレーリ散乱項及びOH基による吸収増を差し引いて求めた散乱ロスと、 $\lambda=1.38\mu\text{m}$ でのOH吸収ロスを表1に合せて示す。なお従来法である BF_3 のみを流した場合を表1のA6に示した。

表 1

No.	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{BF}_3$ (sccm)	B_2/F_2 (モル比)	散乱ロス (dB/km)	OH吸収ロス (dB/km)
1	300/50	1/1	0.23	57
2	300/250	1/5	0.19	1.5
3	120/200	1/10	0.09	1.2
4	6/300	1/300	0.21	2.0
5	3/300	1/600	0.63	0.9
6	0/300	—	0.91	0.5

($\text{O}_2=600\text{ sccm}$)

表1の結果から、 B_2/F_2 の混合モル比には最適値が存在し、 $1/300 < \text{B}_2/\text{F}_2 < 1/5$ であることが明らかである。 B_2/F_2 の混合モル比が $1/5$ を越えるとガラス堆積が主となり、ガラス表面のエッチングが不十分となるためOH吸収ロスが増加している。また B_2/F_2 が $1/300$ より小さいと、エッチングによる表面のあれが深くなり、中実化後も散乱源として残る。従つて $1/300 < \text{B}_2/\text{F}_2 < 1/5$ であるように混合ガス比率を調整して行う。

また中実化に先だつ前処理加熱は温度 500

～1900℃の範囲で行うことが好ましく、特に好ましくは1000～1600℃の温度範囲が挙げられる。

上述のように中実化前の加熱処理をした後ロッドとクラッド材の間隙にハロゲンを含む化合物と酸素ガスの混合ガスを充填し、温度1900℃以上に加熱して中実化する。酸素ガスはコアとクラッド境界の分子レベルの欠陥を減少させる効果があり、酸素以外の例えばHe等不活性ガス雰囲気では紫外部の吸収が大きくなり、そのテールの影響により近赤外域までロスが増加してしまう。従つて長距離、大容量の通信媒体として用いられる低損失光ファイバの製造においては、中実化時にコアとクラッド間隙の雰囲気酸素ガスを必要とする必要がある。

しかしながら酸素ガス単独では水分が含まれるため、低OH基の光ファイバを製造できないため、酸素ガスに脱水剤としてハロゲンを含む化合物を混合することが好ましい。ハロゲンを含む化合物としては例えば O_2 、 F_2 、 SOCl_2 、 CCl_4 、

SiF_4 、 NF_3 、 CO_2F_2 、 OF_2 、 BF_3 等が挙げられる。

ただし光の波長 $1\mu\text{m}$ 以上では顕著な吸収を示す B_2O_3 、 P_2O_5 のような物質を発生させる可能性を有する BBr_3 、 BCl_3 、 BF_3 、 POCl_3 、 POBr_3 、 PF_5 のような化合物を用いることは好ましくない。

なお中実化時の加熱温度は、 1900°C 以上に維持することが好ましく、 1900°C 以下では散乱ロスが増加して低損失ファイバを製造することができない。

以下に本発明の方法を具体的に説明する。

第1図(a)および(b)は本発明の1実施態様を説明する図であつて、図中1はガラス旋盤、2はクラッド用管、3はコア材、4は支持材、5はガス導入ライン、6は回転コネクタ、7はバルブ、8は加熱源、9は腐ガス処理装置をあらわす。

クラッド用管2の内部にコア材(コア用ガラスロッド)3を挿入した後、該管2内にガス導入ライン5より珪素のハロゲン化合物、フッ素系ガスおよび酸素からなる混合ガスを流し、加

熱源8を用いて温度 $500 \sim 1900^\circ\text{C}$ の範囲にて、特に好ましくは $1000 \sim 1600^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱する。この時クラッド用管2は $20 \sim 80\text{rpm}$ にて回転させ、加熱源8は $50 \sim 250\text{mm/分}$ で移動させることが好ましい。また複数回(例えば2~10回)の移動加熱処理を行うことが好ましい。

以上のような前加熱処理の後、クラッド用管2とコア材3の間隙の雰囲気をハロゲンを含む化合物と酸素との混合ガスに切換え、次いで管2の一方の端を第1図(b)に示す如く、加熱源8にて加熱溶着する。この時、バルブ7を溶着寸前に開状態とし、クラッド用管2内の圧力が上昇しないようにする。このようにクラッド用管2とコア材3の間隙にハロゲンを含む化合物と酸素との混合ガスを充填した状態で、回転する管2に沿つて、加熱源8を移動させることにより、該間隙を中実化してゆく。中実化時に腐ガス処理装置9によつて減圧し、管2の内部の圧力を負圧にすることも可能であるが、減圧する

際に加熱温度が 1900°C 以下で中実化しないような圧力範囲に設定することが必要である。

以上により、コア用ロッドとクラッド用管とを中実化して得られたプリフォームは、そのまま光ファイバ用母材として繰引部に送られてもよいが、場合によれば、クラッド/コア径比の調整のために、さらに石英管あるいはドープされたクラッド材にてジャケットし、あるいは外付法によりジャケット層を形成した後に、繰引部に送られ光ファイバとされる。

(実施例)

実施例1

火炎加水分解法により作製された純シリカストを、フッ素系ガスを含む雰囲気にて焼結し、フッ素添加された石英ガラスロッドを作製した。該ロッドの中心に開孔加工を施し、クラッド用無水管を作製した。この管は外径 25mm 、長さ 40mm 、石英ガラスとの屈折率差 $\Delta n = 0.32\%$ であつた。

上記クラッド用管に、 BF_3 300cc/分 、 SiO_2

70cc/分 、 O_2 60cc/分 を流し、 50mm/分 の移動速度にて移動する酸水素バーナで温度 2070°C に4回加熱し、該管の内表面を平滑化した後に、該管内にコア用ロッドとして外径 3.4mm の純石英ガラスロッドを挿入した。この純石英ガラスロッドは気相軸付法で作製され抵抗炉を用いて 3.4mm に延伸され、挿入前に超音波洗浄器を用いて、 HF ・アルコール及び純水中で洗浄されたものである。

次にクラッド用管に導入するガスを、 SiO_2 120cc/分 、 BF_3 200cc/分 、 SiO_2 70cc/分 、 O_2 800cc/分 に切換えてクラッド材とコア材の間隙に流した後、 130mm/分 で移動する酸水素バーナで温度 1460°C に5回加熱前処理した。

その後、管内に導入するガスのうち SiO_2 のみの供給を停止し、 BF_3 200cc/分 、 SiO_2 70cc/分 、 O_2 800cc/分 の混合ガスとし、クラッド用管の一方の端を酸水素バーナにて密着封止し、コア用ロッドとクラッド用管の間隙

を BF_3 と SiO_2 と O_2 からなる雰囲気中で充填した後、 $3 \text{ mm}/\text{分}$ の移動速度の酸水素バーナで温度 2140°C に加熱して中突化した。

以上により得られたロッドは、さらに外付法によりジャケットとなるガラス層を被覆して、外径/コア径比が $125/8$ となるよう調整した後、繰引きしてファイバ化した。

得られたファイバの伝送損失は、波長 $1.3 \mu\text{m}$ において 0.34 dB/km 、波長 $1.55 \mu\text{m}$ において 0.17 dB/km という低損失な値が達成された。またOH基の吸収損失も波長 $1.38 \mu\text{m}$ にて 1.2 dB/km という低いものであつた。

比較例 1

比較のために、中突化前の加熱処理に流す混合ガスから、 SiO_2 を除いた以外は実施例 1 と同一の条件でプリフォームを作製し、得られたファイバのロスを評価したところ、波長 $1.3 \mu\text{m}$ で 1.2 dB/km という高い損失で、長距離通信用に供することの可能なシングルモードファイバを作製することができなかつた。

比較例 2

実施例 1 のプロセスにおいて、中突化前の加熱前処理を省き、さらにコアとクラッド材の間に SiO_2 $120 \text{ cc}/\text{分}$ 、 BF_3 $200 \text{ cc}/\text{分}$ 、 SiO_2 $70 \text{ cc}/\text{分}$ 、 O_2 $800 \text{ cc}/\text{分}$ の混合ガスを流し、クラッド管の一方の端を密着封止して上記ガスにて充填した後中突化したプリフォームを作製した。得られたファイバの損失特性はOH基の吸収が波長 $1.38 \mu\text{m}$ で 85 dB/km 、散乱ロスが 4.3 dB/km と高く、低損失なシングルモードファイバを作製することができなかつた。(発明の効果)

以上の説明および実施例の結果から明らかなように、本発明の方法は、長距離・大容量通信用に供することができる低損失なシングルモードファイバを、ロッドインチューブ法において製造可能とするものであるに加え、製造コストも低減できる産業上有利な方法である。

4. 図面の簡単な説明

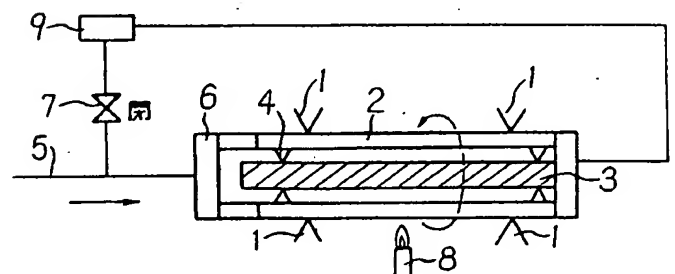
第1図(a)および(b)は、本発明の1実施態様を

概略説明する図である。

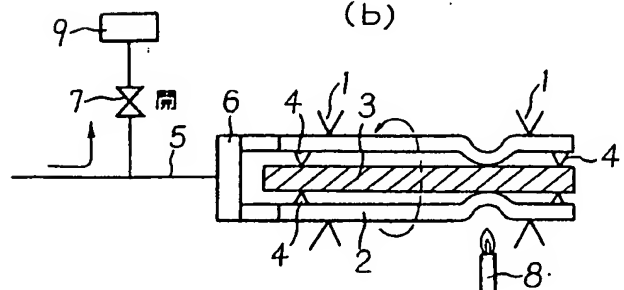
代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一

第1図

(a)



(b)



第 1 頁の続き

②発 明 者 彈 塚 俊 雄 横浜市戸塚区田谷町 1 番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内